

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年5月17日 (17.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/34398 A1

(51) 国際特許分類7: B41J 2/16, 2/045, 2/055, C07C 321/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07963

(22) 国際出願日: 2000年11月10日 (10.11.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願平11/320466

1999年11月11日 (11.11.1999) JP

特願平2000-342019

2000年11月9日 (09.11.2000) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 福島 均 (FUKUSHIMA, Hitoshi) [JP/JP]; 宮下 悟 (MIYASHITA, Satoru) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 稲葉良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 37森ビル 803号室 TMI総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): US.

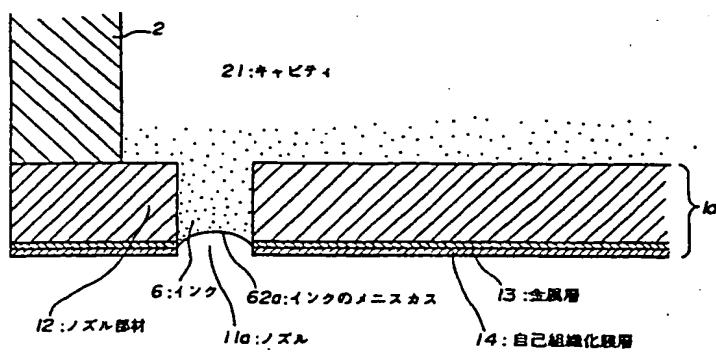
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: INK JET PRINTER HEAD AND PRODUCTION METHOD THEREOF, AND POLYCYCLIC THIOL COMPOUND

(54) 発明の名称: インクジェットプリンタヘッド及びその製造方法、並びに多環系チオール化合物



21...CAVITY
12...NOZZLE MEMBER
6...INK
11a...NOZZLE

62a...INK MENISCUS
13...METAL LAYER
14...SELF ORGANIZING FILM LAYER

(57) Abstract: An ink jet printer head which is provided with a water repellency, hardly deteriorated in ink droplet jetting performance, high in friction resistance characteristics, and excellent in reliability, and a production method thereof. The ink jet printer head, for jetting ink droplets from a nozzle formed on a nozzle surface, has a metal layer containing metal formed on the nozzle surface and a self organizing film layer consisting of a polycyclic thiol compound formed on the metal layer.



(57) 要約:

本発明は、撥水性を備え、インク滴の吐出性能の劣化が少なく、しかも高い耐摩擦特性を有する、信頼性に優れたインクジェットプリンタヘッドおよびその製造方法を提供すること目的とするものである。本発明は、ノズル面に形成されたノズルよりインク滴を吐出させるインクジェットプリンタヘッドにおいて、前記ノズル面上に形成される金属を含む金属層と、当該金属層上に形成される多環系チオール化合物から成る自己組織化膜層とを有するものである。

明細書

インクジェットプリンタヘッド及びその製造方法、並びに多環系チオール化合物

5

技術分野

本発明はインクジェットプリンタヘッドに係り、特に、インク滴を選択的に記録媒体に付着させるインクジェットプリンタヘッドのノズル面の改良に関する。

10

背景技術

インクジェットプリンタには、高速印字、低騒音、高印字品位等が要求されるようになった。インクジェットプリンタヘッドにも高性能が要求される。これらの要求を満たすためには、インクジェットプリンタヘッドのノズル面の状態が非常に重要である。

ノズル面には、インク、紙の粉等が付着することがある。これら付着物があると、ノズルからインク滴を吐出する際に、インク滴がこれら付着物に引かれて、本来の吐出方向でない方向に吐出される。付着物の付着量が大きくなると、インク滴が形成されない。これらの弊害を取り除くためには、ノズル面にインクをはじく性質、撥インク性（すなわち撥水性）を与えることが重要であるとされてきた。ノズル面に撥インク性を付与することにより、インク、紙粉等の付着を少なくできる。また、インクジェットプリンタヘッドにおいては、インク滴の吐出性能が劣化しにくいことも重要である。

この撥インク性を付与し、インク滴の吐出性能の劣化を抑制する技術として、ノズル面に金属層と硫黄化合物層とを備える撥水層が形成され

たインクジェットプリンタヘッドが提案されている（国際公開番号；W
097/27059の公報）。

しかしながら、前記公報に記載のインクジェットプリンタヘッドには、
硫黄化合物層を形成する硫黄化合物として、アルカンチオール化合物や
5 1つの芳香環を有するジチオール化合物等が用いられている。このため、
層を形成する前記化合物の分子間凝集力に起因して、機械的摩擦等の外
的要因によって層が劣化し、その機能が低下するおそれがあるため、ブ
リンタヘッドとしての信頼性の点で問題があった。

従って、本発明の目的は、撥水性を備え、インク滴の吐出性能の劣化
10 が少なく、しかも高い耐摩擦特性を有する、信頼性に優れたインクジェ
ットプリンタヘッドおよびその製造方法を提供することである。

発明の開示

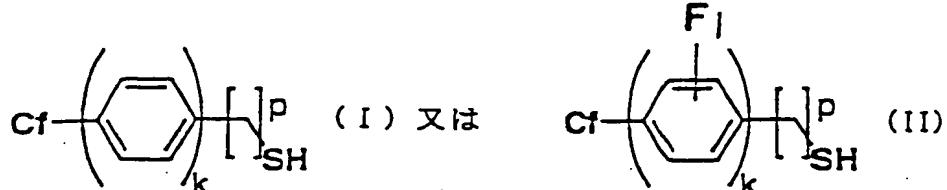
本発明者らは、種々検討を重ねた結果、プリンタヘッドのノズル面上
15 に形成される金属層上に、特定の構造を有するチオール化合物からなる
層を形成したインクジェットプリンタヘッドが、前記目的を達成し得る
ものであることを知見した。

本発明は、前記知見に基づきなされたもので、ノズル面に形成された
ノズルよりインク滴を吐出させるインクジェットプリンタヘッドにおいて、
20 前記ノズル面上に形成される金属を含む金属層と、当該金属層上に
形成される多環系チオール化合物から成る自己組織化膜層とを有するこ
とを特徴とするインクジェットプリンタヘッドを提供するものである。

また、本発明は、前記インクジェットプリンタヘッドを製造する方法
であって、ノズル部材のノズル面上に金属層を形成する工程と、前記金
25 属層を形成した基材を、多環系チオール化合物を溶解した溶液に浸漬す
る工程と、を備えることを特徴とするインクジェットプリンタヘッドの

製造方法を提供するものである。

また、本発明は、下記一般式 (I) 又は(II)で表される多環系チオール化合物を提供するものである。



(式中、 C_f は CF_3 、 $(CF_2)_n$ 、 $CF_3(CF_2)_n(CH_2)_m$ 、
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_n$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_n(CH_2)_m$ 、
 $(CF_3)_3C(CF_2)_n$ 又は $(CF_3)_3C(CF_2)_n(CH_2)_m$ を示し、 n は 0 以上の整数を示し、 m は 1 以上の整数を示し、 k は 3 以上の整数を示し、 p は 1 以上の整数を示し、 1 は 1 ~ 4 の整数を示す。)

図面の簡単な説明

15 第 1 図は、インクジェットプリンタの全体斜視図である。第 2 図は、インクジェットプリンタヘッドの構造を説明する斜視図である。第 3 図は、インクジェットプリンタヘッドの主要部斜視図（部分断面図）である。第 4 図は、インクジェットプリンタヘッドの動作原理図である。第 5 図は、実施形態 1 におけるノズル板の断面図である。第 6 図は、チオール分子と金との結合の説明図である。第 7 図は、硫黄原子と金原子との結合の説明図である。第 8 図は、金表面におけるチオール分子の配置の説明図である。第 9 図は、撥インク性のないインクジェットプリンタヘッドにおける吐出説明図である。第 10 図は、撥インク性のあるインクジェットプリンタヘッドにおける吐出説明図である。第 11 図は、実施形態 1 における中間層を設けたノズル板の断面図である。第 12 図は、実施形態 2 におけるノズルに段差を設けたノズル板の断面図である。第 20

20

25

13図は、実施形態3における発熱素子を用いたインクジェットプリンタヘッドの斜視図である。第14図は、加熱温度と自己組織化膜の表面接触角度との関係をプロットした図である。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態を、図面を参照して説明する。

(実施形態1)

図1に、本実施形態のインクジェットプリンタヘッドが用いられるプリンタの斜視図を示す。同図に示すように、本実施形態のインクジェットプリンタ100は、本体102が、本発明に係るインクジェットプリンタヘッド101、トレイ103等を備えて構成される。用紙105は、トレイ103に載置される。図示しないコンピュータから印字用データが供給されると、図示しない内部ローラが用紙105を本体102に取り入れる。用紙105は、ローラの近傍を通過するとき、同図矢印方向に駆動されるインクジェットプリンタヘッド101により印字され、排出口104から排出される。インクジェットプリンタヘッド101からのインク滴の吐出が正確に行われないと、用紙105に印字される文字等が汚れたり薄くなったりする。

図2に、本実施形態のインクジェットプリンタヘッドの構造を説明する斜視図を示す。同図に示すように、インクジェットプリンタヘッド101は、ノズル11の設けられたノズル板1、および振動板3の設けられた流路基板2を、筐体5に嵌め込んで構成される。流路基板2は加圧室基板とも呼ばれ、キャビティ(加圧室)21、側壁22およびリザーバ23等が形成される。本発明の特徴は、このインクジェットプリンタヘッドのノズル板の表面の加工に関する。なお、本実施形態では、イン

クを溜めるリザーバが流路基板に設けられているが、ノズル板を多層構造にし、その内部にリザーバを設けるものでもよい。

図3に、ノズル板1、流路基板2および振動板3を積層して構成されるインクジェットプリンタヘッドの主要部の構造の斜視図を示す。理解を容易にするため、部分断面を示す。同図に示すように、インクジェットプリンタヘッドの主要部は、流路基板3をノズル板1と振動板3で挟み込んだ構造を備える。流路基板3は、シリコン単結晶基板等をエッチングすることにより、各々が加圧室として機能するキャビティ21が複数設けられる。各キャビティ21の間は側壁22で分離される。各キャビティ21は、供給口24を介してリザーバ23に繋がっている。ノズル板1には、流路基板3のキャビティ21に相当する位置にノズル11が設けられている。振動板3は、例えば熱酸化膜等により構成される。振動板3上のキャビティ21に相当する位置には、圧電素子4が形成されている。また、振動板3にはインクタンク口31も設けられている。圧電素子4は、例えばPZT素子等を上部電極および下部電極（図示せず）とで挟んだ構造を備える。

以下、図3のA-Aの線におけるインクジェットプリンタヘッドの断面図に基づいて説明する。図4を参照して、インクジェットプリンタヘッドの動作原理を示す。インクは、筐体5のインクタンクから、振動板3に設けられたインクタンク口31を介してリザーバ23内に供給される。このリザーバ23から供給口24を通して、各キャビティ21にインクが流入する。圧電素子4は、その上部電極と下部電極との間に電圧を加えると、その体積が変化する。この体積変化が振動板3を変形させ、キャビティ21の体積を変化させる。電圧を加えない状態では振動板3の変形がない。ところが、電圧を加えると、同図の破線で示す変形後の振動板3bや変形後4bの圧電素子の位置まで変形する。キャビティ2

1 内の体積が変化すると、キャビティに満たされたインク 6 の圧力が高まり、ノズル 1 1 からインク滴 6 1 が吐出するのである。

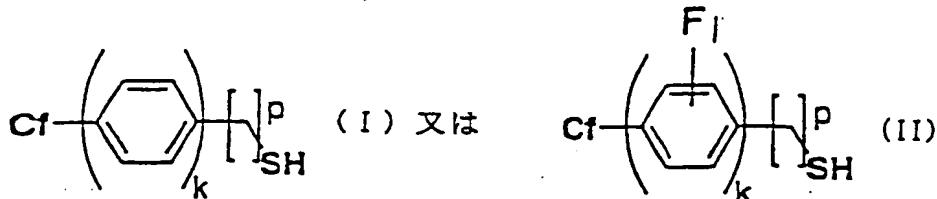
図 5 に、本実施形態におけるノズル板の層構造の断面図を示す。同図は、図 3 および図 4 のノズル近傍を拡大した断面図である。符号 1 a は、
5 本形態のノズル板であることを示す。ノズル板 1 a は、ノズル部材 1 2 のインク滴吐出側に、金属層 1 3 および自己組織化膜層 1 4 を積層して構成される。図 2 および図 3 と同様の構成には同一の符号を付す。ノズル 1 1 a には、インクの界面張力によりインクのメニスカス (meniscus)
10 6 2 a が生じている。すなわち、キャビティ 2 1 に満たされたインクは、自己組織化膜層 1 4 の撥インク性により、ノズル板 1 a の表面に広がらず、ノズル 1 1 a にメニスカス 6 2 a を生ずるに留まる。ノズル部材 1 2 としては、金属層との間に一定の結合力を備えるものであれば何でもよい。例えば、ガラスや金属板を用いることができる。製造原価を下げ、ノズル穴等の微細加工を容易にするには、シリコンやセラミックスを用
15 いるのが好ましい。なお、シリコンやセラミックスを用いる場合は、本実施形態において後述するように、中間層を設けるのが好ましい (図 1 1 参照)。金属層 1 3 の組成は、化学的・物理的な安定性から金 (Au)
が好ましい。その他、チオール化合物を化学的に吸着する銀 (Ag)、
20 銅 (Cu)、インジウム (In)、ガリウム-砒素 (Ga-As) 等の金属であってもよい。ノズル部材 1 2 上への金属層 1 3 の形成は、スパッタ法、蒸着法、メッキ法等の公知の技術が使用できる。金属の薄膜を一定の厚さ (例えば 0.1 μm) で均一に形成できる成膜法であれば、その種類に特に限定されるものではない。金属層 1 3 の上には、自己組織化膜層 1 4 を形成する。自己組織化膜層 1 4 の形成は、多環系チオール化合物を溶解して溶液にし、この中に金属層 1 3 を形成したノズル板
25 1 a を浸漬 (immersion) することにより行われる。

ここで、多環系チオール (Thiol) 化合物とは、メルカプト基 (—SH) を持つ有機化合物のなかで、芳香環等の環状の官能基を 2 以上含む化合物の総称をいう。これら多環系チオール化合物は、溶液中または揮発条件の下で、金等の金属表面状に自発的に化学吸着し、2 次元の結晶

5 構造に近い単分子膜を形成する。この自発的な化学吸着によって作られる分子膜を自己集合化膜、自己組織化膜またはセルフアセンブリ (self assembly) 膜とよび、現在基礎研究およびその応用研究が進められている。本実施の形態では、特に金 (Au) を想定するが、前記他の金属表面にも同様に自己集合化膜が形成できる。

10 このような多環系チオール化合物を用いることにより、その多環構造に起因して分子間凝集力が強まり、従来のアルカンチオール化合物や 1 つの芳香環を有するジチオール化合物等を用いた場合よりも分子間凝集力が強いものとなる。このため、機械的摩擦等の外的要因によっても層が劣化せずにその機能が維持できるという耐摩擦特性を有し、信頼性に 15 優れたインクジェットプリンタヘッドを得ることができる。また、この多環系チオール化合物を用いて形成された自己組織化膜層は、撥水性を備え、インク滴の吐出性能の劣化が少ないものもある。また、この多環系チオール化合物は、高い耐熱特性をも有するものであり、特に加熱等の外的要因にも劣化しないという性能を有する。

20 また、多環系チオール化合物としては、下記一般式 (I) 又は (II) で表される化合物が好ましい。



5 [式中、 C_f は CF_3 、 $(CF_2)_n$ 、 $CF_3(CF_2)_n(CH_2)_m$ 、
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_n$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_n(CH_2)_m$ 、
 $(CF_3)_3C(CF_2)_n$ 又は $(CF_3)_3C(CF_2)_n(CH_2)_m$ を
 示し、 n は 0 以上の整数を示し、 m は 1 以上の整数を示し、 k は 3 以上
 の整数を示し、 p は 1 以上の整数を示し、1 は 1 ~ 4 の整数を示す。]

10 前記一般式 (I) で表される化合物は、複数の芳香環を含み、その末端の芳香環のパラ位にパーフルオロカーボン鎖を有するチオール化合物である。また、前記一般式 (II) で表される化合物は、前記一般式 (I) における複数の芳香環が 1 ~ 4 つのフッ素原子で置換されている以外は前記一般式 (I) で表される化合物と同じである。このような化合物を用いると、前記の耐摩擦特性を有するとともに、該化合物のテールグループ (層表面に現れる化学官能基) であるパーフルオロカーボン基に起因して、形成される自己組織化膜層の表面が低表面エネルギー状態となるため、ノズル面が一層撥水性に優れたものとなる。また、前記一般式 (I) 及び (II) で表される化合物は、耐熱特性にも優れたものである。

15 前記一般式 (I) 又は (II) で表される化合物の中でも、 C_f が CF_3 、 $(CF_2)_n$ 又は $CF_3(CF_2)_n(CH_2)_m$ であり、 n が 0 ~ 15 であり、 m が 1 ~ 20 であり、 k が 3 又は 4 であり、 p が 1 ~ 20 であり、 l が 1 ~ 4 である化合物が好ましい。また、 C_f が $(CF_3)_2CF(CF_2)_n$ 又は $(CF_3)_2CF(CF_2)_n(CH_2)_m$ であり、 n が 0 ~ 15 であり、 m が 1 ~ 20 であり、 k が 3 又は 4 であり、 p が 1 ~ 20 であり、 l が 1 ~ 4 である化合物も好ましい。また、 C_f が $(CF_3)_3C(CF_2)_n$

$(CF_2)_n$ 又は $(CF_3)_3C(CF_2)_n(CH_2)_m$ であり、 n が 0 ~ 15 であり、 m が 1 ~ 20 であり、 k が 3 又は 4 であり、 p が 1 ~ 20 であり、 l が 1 ~ 4 である化合物も好ましい。

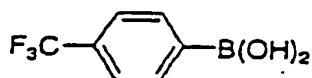
ここで、多環系チオール化合物の合成法としては、例えば、下記に示す
5 合成ルートによる方法等が挙げられる。尚、ここでは、多環系チオール化合物として、4-トリフルオロメチルターフェニルメチルチオールの合成ルートを例として示す。

10

15

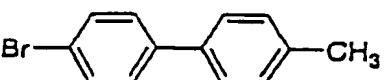
20

25

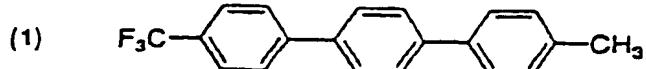


5

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ / benzene
 Na_2CO_3 / H_2O
/ EtOH

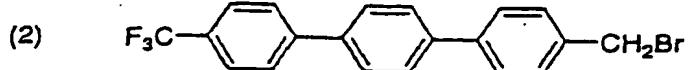


10



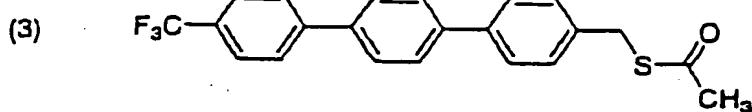
NBS / CCl_4
AIBN

15



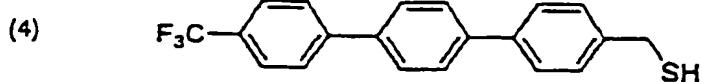
AcSK / DMF

20



KOH / abs EtOH

25



前記合成ルートに示すように、まず、4-ブロモ-4'-メチルビフェニル、テトラキス(トリフェニルfosfin)バラディウム、脱気したベンゼンに、2規定の炭酸ナトリウムを加えた後、エタノールに溶解された4-トリフルオロメチルベンゼンボロン酸を滴下し反応させて、
5 化合物(1)を合成する。次に、得られた化合物(1)、N-ブロモスクシンイミド(NBS)、四塩化炭素、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を混合し、反応させて化合物(2)を合成する。チオ酢酸カリウム、脱気されたDMFを攪拌した後、化合物(2)を脱気されたDMFに溶かして、攪拌中のチオ酢酸カリウム、DMF溶液に滴下し、反応させて化合物(3)を合成する。エタノール、化合物(3)により生成する懸濁液に、水酸化カリウムを入れて反応させて化合物(4)〔目的の(4-トリフルオロメチル-[1,1';4',1"']ターフェニル-4"-イル)メタンチオール〕を合成する。
10
10 化合物(1)を合成する。次に、得られた化合物(1)、N-ブロモスクシンイミド(NBS)、四塩化炭素、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を混合し、反応させて化合物(2)を合成する。チオ酢酸カリウム、脱気されたDMFに溶かして、攪拌中のチオ酢酸カリウム、DMF溶液に滴下し、反応させて化合物(3)を合成する。エタノール、化合物(3)により生成する懸濁液に、水酸化カリウムを入れて反応させて化合物(4)〔目的の(4-トリフルオロメチル-[1,1';4',1"']ターフェニル-4"-イル)メタンチオール〕を合成する。
15 また、前記に示す合成ルートにおける各段階の化合物の合成例の詳細を以下に示す。

化合物(1)：

4-ブロモ-4'-メチルビフェニル6.0g(24.48mmol)、
テトラキス(トリフェニルfosfin)バラディウム1.2g(1.04mmol)、脱気したベンゼン80mlをフラスコ中に入れ、窒素
20 気流下、室温にて攪拌する。さらに2規定の炭酸ナトリウム80mlを加えてしばらく攪拌させる。その後、同じく脱気されたエタノール50mlに溶解された4-トリフルオロメチルベンゼンボロン酸4.65g(24.48mmol)を窒素気流下で少しづつ滴下する。滴下終了後、反応混合物は窒素気流下で還流攪拌させる。還流1時間後、黄色結晶物
25 が反応混合物中のベンゼン相中に現れる。還流攪拌6時間後、室温に戻し、一晩攪拌放置する。反応物を吸引ろ過して薄黄色板状結晶を得る。

ベンゼン、エタノールで繰り返し洗浄し、さらにアセトンで洗浄した後、乾燥させると、無色の板状結晶（収量 6. 45 g、収率 90 %）を得る。得られた結晶の融点及び¹H-NMRは、次の通りであった。

融点：268～270°C

5 ¹H-NMR (CDCl₃) : 2. 35 (s, 3H, ArCH₃)、7. 50 (d, 8. 7 Hz, 2H, H-3", H-5")、7. 63 (d, 8. 7 Hz, 2H, H-2", H-6")、7. 69-7. 73 (m, 8H, H-2' -H-6' , H-2-H-6)

化合物（2）：

10 化合物（1）3. 0 g (10. 26 mmol)、N-ブロモスクシンイミド 2. 0 g (11. 11 mol)、四塩化炭素 150 ml、アゾビスイソブチロニトリル 15 ml をフラスコ中で混合させた後、1時間ほど攪拌還流させる。シリカゲル薄層クロマトグラフィで反応が完結したことを確認して、反応混合物を室温にまで冷却させる。混合物をろ過して、コハク酸イミドを除去した後、ろ液を真空濃縮して、四塩化炭素を除き、薄黄色固体が得られる。この粗製物を塩化メチレンに溶かし、カラムクロマト用シリカゲルで覆われた吸引ろ過用フィルターに入れて、無色透明の塩化メチレン溶液を得る。これを真空濃縮させると、白色結晶（収量 3. 23 g、収率 80 %）が得られる。得られた結晶の融点及び¹H-NMRは、次の通りであった。

融点：300°C以上で熱分解

15 ¹H-NMR (CDCl₃) : 4. 57 (s, 2H, ArCH₂Br)、7. 50 (d, 8. 7 Hz, 2H, H-3", H-5")、7. 63 (d, 8. 7 Hz, 2H, H-2", H-6")、7. 69-7. 73 (m, 8H, H-2' -H-6' , H-2-H-6)

化合物（3）：

チオ酢酸カリウム 1. 75 g (15.32 mmol)、脱気された DMF 20 ml を窒素気流下でフラスコに入れて室温で攪拌する。その後、化合物 (2) 3.0 g (7.65 mmol) を脱気された DMF 45 ml に溶かして、攪拌中のチオ酢酸カリウム、DMF 溶液に滴下する。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌させた後、温度 70 °C まで上昇させて約 30 分窒素気流下、加熱攪拌させる。反応終了後、混合物をろ過して臭化カリウムを除き、ろ液を減圧濃縮して DMF を除く。その後、水、塩化メチレンを入れ抽出し、塩化メチレン相を数回水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させる。ろ過して硫酸マグネシウムを除いた後、塩化メチレンを減圧濃縮して除き灰色状の粗製物を得る。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィ (Wako-gel 100, 溶媒: 塩化メチレン/ヘキサン = 1) で精製させると薄黄色の固体を得る。これをヘキサン、エーテルの混合溶媒で軽く洗浄した後、乾燥させ薄黄色の結晶(収量 1.41 g、収率 50%) が得られる。得られた結晶の融点及び¹H-NMR は、次の通りであった。

融点: 190 ~ 192 °C

¹H-NMR (CDCl₃): 2.38 (s, 3H, COCH₃)、4.18 (s, 2H, ArCH₂SCO) 7.40 (d, 9 Hz, 2H, H-3", H-5")、7.59 (d, 9 Hz, 2H, H-2", H-6")、7.68 - 7.73 (m, 8H, H-2' - H-6' , H-2-H-6)

化合物 (4) :

フラスコ中にエタノール 100 ml、化合物 (3) 0.6 g (1.638 mmol) を入れて、生成する懸濁液をそのまま攪拌加熱 (90 °C) する。そこに、水酸化カリウムのペレット 0.5 g を入れると、懸濁液の濁りが消失し、透明の溶液となる。その混合物をそのまま、温度 90 °C で約 5 時間ほど加熱攪拌する。その後、反応混合物を室温まで冷却させ

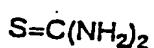
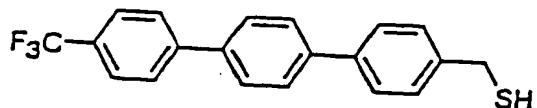
た後、塩酸（30%）15mlほど加え、引き続き40mlの水を加えて約30分ほど攪拌させる。生成した不溶物をろ過して、蒸留水で数回洗浄し、乾燥させる。精製した結晶をさらにエーテル、ヘキサン混合溶媒で軽く洗浄し乾燥させると、薄黄色の結晶（収量0.365g、収率5 65%）が得られる。得られた結晶の融点及び¹H-NMRは、次の通りであった。

融点：220～222°C

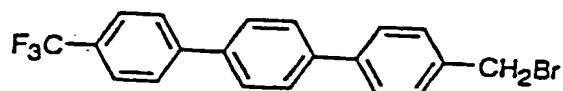
¹H-NMR (CDCl₃) : 1.82 (t, 6.7Hz, 1H, SH)、
3.81 (d, 6.7Hz, 2H, ArCH₂S)、7.43 (d, 8.
10 7Hz, 2H, H-3", H-5")、7.61 (d, 8.7Hz, 2H,
H-2", H-6")、7.69-7.73 (m, 8H, H-2'-H-6',
H-2-H-6")

また、多環系チオール化合物としての4-トリフルオロメチルターフ
エニルメチルチオールの他の合成ルートとしては、下記に示す合成ルートが挙げられる。

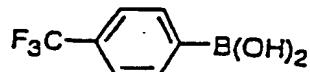
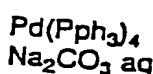
5



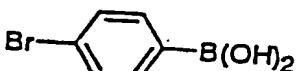
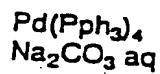
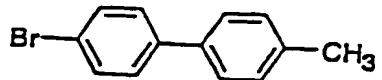
10



15



+



+



25

前記に示す合成ルートでは、まず、テトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム(0)及び炭酸ナトリウム水溶液の存在下、p-ブロモベンゼンボロン酸とp-ブロモトルエンとをベンゼン・エタノール混合溶媒中で反応させて、4-ブロモ-4'-メチルビフェニルを合成する。次に、得られた4-ブロモ-4'-メチルビフェニルとp-トリフルオロメチルベンゼンボロン酸とを、前記と同様にテトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム(0)及び炭酸ナトリウム水溶液の存在下にてベンゼン・エタノール混合溶媒中で反応させて、4-トリフルオロメチル-4'-メチルターフェニルを合成する。次に、得られた4-トリフルオロメチル-4'-メチルターフェニルに、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の存在下でN-ブロモスクシンイミド(NBS)を加えて四塩化炭素溶媒中で反応させ、4-トリフルオロメチル-4'-ブロモメチルターフェニルを合成する。その後、得られた4-トリフルオロメチル-4'-ブロモメチルターフェニルにチオ尿素を無水エタノール中に加えて反応させて塩とした後、塩酸で加水分解させて、目的の4-トリフルオロメチルターフェニルメチルチオールを合成する。

また、本発明は、前記一般式(I)又は(II)で表される多環系チオール化合物を提供するものである。かかる多環系チオール化合物としては、前述した自己組織化膜の形成材料として例示したものが好ましい。

図6に基づいて、多環系チオール化合物からなる自己組織化膜層の形成方法を説明する。本図は金属層として金を使用した場合である。多環系チオール化合物は、同図(a)に示すように、頭の部分がターフェニル基等であり、尾の部分がメルカブト基で示される。これを、1~10mMのエタノール溶液で溶解する。この溶液で、同図(b)のように成膜された金の膜を浸漬する。このまま、室温で1時間程度放置すると、多環系チオール化合物が金の表面に自発的に集合してくる(同図(c))。そして、

金の表面に 2 次元的にチオール分子の单分子膜が形成される (同図(d))。

図 7 に、多環系チオール化合物の单分子膜が形成された際の分子間結

合の様子を示す。金属表面における硫黄原子の化学吸着の反応メカニズ

ムは、完全には解明されていない。しかし、チオール化合物が、例えば

5 金 (0) の表面にて、Au (1) チオラート (RS-Au+) となって吸着するという構造が考えられる。図 7 に示すように、金属層 13 の金原子と自己組織化膜層 14 の硫黄原子との結合は、共有結合に近く (40 ~ 45 kcal/mol)、非常に安定な分子膜が形成される。なお、このような有機分子の自己組織化は、有機分子膜による個体表面機能化技術と

10 して、素材表面の光沢出し、潤滑、濡れ性、耐蝕、表面触媒作用等の分野への拡張が考えられる。また、分子素子、生物素子等のマイクロエレクトロニクス分野およびバイオエレクトロニクス分野への応用が、将来大いに期待されている。

図 8 に、金属層 13 表面に形成された多環系チオール化合物の单分子

15 膜の様子を示す。同図に示すように自己組織化膜層 14 は、单分子で構成されるため、その膜厚は非常に薄い(例えば 2 nm 程度)。この多環系

チオール化合物は、非常に緻密に集合化するので、多環構造部分の凝集

力により、前述したように機械的摩擦等の外的要因によって自己組織化

膜層 14 が容易に壊れることはない。即ち、自己組織化膜層 14 は、高

20 い耐摩擦特性を有する、信頼性に優れたものとなる。また、この多環系

チオール化合物は、非常に緻密に集合化するので、水の分子が自己組織

化膜層 14 に入り込むことができない。このため、この自己組織化膜層

14 は撥印性(撥水性)を有することになる。特に、前記一般式 (I)

又は (II) で表されるチオール化合物から自己組織化膜層 14 を形成し

25 た場合には、撥印性は一層顕著なものとなる。

(自己組織化膜層の実施形態)

実施形態 1 のインクジェットプリンタヘッドにおける自己組織化膜層 14 の形成材料として新規に合成された直鎖ベンゼン環をスペーサとするフッ素系チオール（本発明に係る多環系チオール化合物）を用い、金属層 13 として金薄膜を用いることにより、金薄膜上に直鎖ベンゼン環 5 をスペーサとするフッ素系チオールからなる自己組織化膜を形成した。また、本実施形態に対する比較形態として、自己組織化膜層 14 の形成材料を、従来のアルカンチオール、及びメチレン鎖をスペーサとするフッ素系チオールに変えた以外は、本実施形態と同様にして自己組織化膜 10 を形成した。そして、本実施形態及び 2 つの比較形態それぞれの熱劣化性について比較した。尚、本実施形態における多環系チオール化合物としては前記の合成ルートに従って合成した（4-トリフルオロメチル-[1, 1 ' ; 4 ' , 1 "] ターフェニル-4" -イル）メタンチオール 15 を使用し、比較形態におけるアルカンチオールとしてはヘキサデカンチオール（和光純薬製）を使用し、別の比較形態におけるフッ素系チオールとしては 12, 12, 12-トリフルオロドデカンチオール（文献 Journal of Fluorine Chemistry 93 (1999) 107-115 に基づいて合成）を使用し、それぞれ 0.2 mM ジクロロメタン溶液中に、金薄膜を 20 有する基板（金基板）を 24 時間浸せきさせて各自己組織化膜を作成した。熱劣化性の比較は、各自己組織化膜の表面濡れ性の変化を接触角度で追った。接触角度測定にはヘキサデカン溶液を使用した。熱劣化条件は各加熱温度にて、1 時間恒温槽に放置した後に表面接触角度を測定した。各自己組織化膜の温度に対する接触角度の変化をプロットした（図 14 参照）。図 14 の結果から、直鎖ベンゼン環をスペーサとするフッ素系チオール（本発明に係る多環系チオール化合物）からなる自己組織化膜の熱劣化速度は、多環系チオール化合物以外の他の分子からなる自己組織化膜の熱劣化速度よりも遅い、つまり、熱劣化しにくいことが判 25

る。また、これらの比較により、単分子膜のスペーサに直鎖芳香族環を導入することで、高い耐熱特性が得られることが判る。

図9に示すように、撥インク性のないインクジェットプリンタヘッドでは、ノズル面にインク6が周り込むことがあった。この場合、インク5 6の張力により吐出するインク滴6 1aがノズル板1'に平行な方向に引かれ、ノズル板に垂直に吐出されない場合があった。これに対し、本発明を適用したインクジェットプリンタヘッドでは、ノズル面が撥インク性を有する。

図10に示すように、インク6はノズル面で常にはじかれ、ノズル1 10内にメニスカス6 2として滞留する。このため、吐出するインク滴6 1bがインクの張力により引かれることなく、ノズル1 1から垂直に吐出される。また、ノズル面が撥インク性を有するため、ノズル面に飛散したインクは、ノズル面に広がることなく粒となって滞留する。このため、ゴム等の弾性体を用いたワイピングにより、容易に不要なインク15滴の除去が可能である。

(中間層の形成)

図11に、中間層を設けたノズル板の層構造の断面図を示す。上述したように、基材であるノズル部材に、シリコンやセラミックスを用いた場合、ノズル部材と金属膜との間に中間層を設けた方が結合力が強くなる。同図において、図10と同一の部材には、同一の符号を付し、その説明を省略する。ノズル部材1 2bは、シリコンまたはセラミックスで組成される。中間層1 5は、ノズル部材と金属膜との間の結合力を強める素材、例えば、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、タンタル(Ta)のいずれか、あるいはそれらの合金であることが好ましい。中間層を設ければ、ノズル部材と金属層との結合力が増し、機械的な摩擦に対し、自己組織化膜層が一層剥離し難くなる。

(インク)

インクジェットプリンタヘッドに用いるインク 6 には、前記チオール化合物を混入しておくことが好ましい。前記チオール化合物を混入しておけば、物理的衝撃等により、万一自己組織化膜層の一部が欠損しても、
5 インクに混入された前記チオール化合物が、欠損のあった箇所の金属層の表面に再結合する。すなわち、自己修復機能を持たせることができる。このような自己修復性のある撥インク処理は例がなく、ユーザが特別な修復作業をしないで済む。このとき、本実施形態のように金属層を金で形成しておくのは好ましい。金は展性に優れ、傷をつけられても金の材
10 料が消失することは少ない。さらに耐薬品性に優れるため、ノズル部材の耐薬品性をも向上するからである。

(実施形態 2)

本発明の実施形態 2 は、ノズルの改良に関する。図 12 に、本実施形態 2 のノズル板におけるノズル近傍の拡大断面図を示す。前記実施形態 1 (図 5) と同一の部材については、同一の符号を付し、その説明を省略する。図 12 に示すように、本形態のノズル板 1 d は、ノズル 11 d の周囲に段差部 17 が設けられている。すなわち、ノズル 11 d の径と同心円状に凹部 18 が形成されている。段差部 17 および凹部 18 の内部にも、金属層 13 および自己組織化膜層 14 を形成する。なお、金属層や自己組織化膜層の組成については、前記実施形態 1 と同様に考えられる。また、図 12 では、金属層および自己組織化膜層を構成したが、図 11 に示す中間層をノズル部材と金属層との間に設けてもよい。本実施形態 2 によれば、ノズル 11 d を段差部 17 および凹部 18 を設けることにより、ノズル板 1 d の表面に尖った物が接触しても、凹部 18 内部の金属層 13 および自己組織化膜層 14 は損傷を受けない。したがって、インク 6 のメニスカス 6 2 d には変化なく、インクの吐出性能も劣

化しない。

(実施形態 3)

発熱素子により動作するインクジェットプリンタヘッドの一例である。

図13に、本実施形態のインクジェットプリンタヘッドの構造を説明

する斜視図を示す。当該インクジェットプリンタヘッドは、大きくノズル板7、流路基板8および発熱素子基板9により構成される。ノズル板7には、ノズル71が設けられている。このノズル板7には、実施形態1で説明した金属層13、自己組織化膜層14および中間層15、実施形態2で説明したノズルの段差17および凹部18のいずれも適応可能である。流路基板8には、キャビティ81、側壁82、リザーバ83および供給路84が形成されている。これら構造は、前記実施形態1で説明した流路基板2の構造と同様に考えられる。複数のキャビティ81は印字密度に対応する一定の間隔で配列される。各キャビティ81は側壁82により分けられる。キャビティ81は、流路基板8の側壁とノズル板7と発熱素子基板9とに挟まれた構造となる。発熱素子基板9には、各キャビティ81に対応する位置に発熱素子91が設けられている。また、インクをリザーバ83に供給するためのインクタンク口92が設けられている。上記構成において、インクは、図示しないインクタンクからインクタンク口92を介してリザーバ83に導入される。リザーバ83のインクは、さらに供給口84を通してキャビティ81に供給される。発熱素子91に電圧が図示しない駆動回路より電気信号が供給されると、発熱素子91は発熱する。その結果、発熱した発熱素子91のキャビティ81に満たされたインクが気化し、気泡が発生する。この気泡により、このキャビティ81に対応して設けられたノズル71からインクが吐出する。このとき、ノズル板7の吐出側の面は、実施形態1及び2に記載した構成を備えるので、高い耐摩擦特性を有し、信頼性に優れている。

また、ノズル板7の吐出側の面は、撥インク性を有するため、ノズル面にインクが残り、吐出するインクをノズル面に平行な方向に引き、その吐出方向を曲げることがない。上記したように、本実施形態3によれば、
5 発熱素子で気泡を発生させてインクを吐出する形式のプリンタヘッドにも本発明を適用できる。このため、実施形態1及び2に記載した効果と同様の効果を奏する。

以上各実施形態において述べてきたように、本発明のインクジェットプリンタヘッド及びその製造方法によれば、高い耐摩擦特性のある自己組織化膜層を形成できるので、機械的摩擦等の外的要因によるプリンタ
10 ヘッドの劣化を抑制することができる。

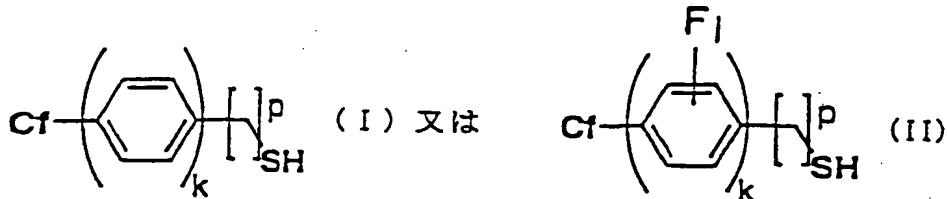
産業上の利用可能性

本発明によれば、撥水性を備え、インク滴の吐出性能の劣化が少なく、しかも高い耐摩擦特性を有する、信頼性に優れたインクジェットプリンタヘッドおよびその製造方法を提供できる。

請 求 の 範 囲

1. ノズル面に形成されたノズルよりインク滴を吐出させるインクジェットプリンタヘッドにおいて、前記ノズル面上に形成される金属を含む金属層と、当該金属層上に形成される多環系チオール化合物から成る自己組織化膜層とを有することを特徴とするインクジェットプリンタヘッド。
2. 前記ノズル面を形成する部材と前記金属層との間に、ニッケル、クロム、タンタルまたはチタンのいずれか、あるいはそれらの合金からなる中間層を備えたことを特徴とする請求の範囲第1項記載のインクジェットプリンタヘッド。
3. 前記ノズルの内壁に前記自己組織化膜層が形成されたことを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載のインクジェットプリンタヘッド。
4. 前記ノズルが、前記ノズル面に設けられた凹部の内部に設けられていることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載のインクジェットプリンタヘッド。
5. インクを充填するキャビティと、当該キャビティに体積変化を及ぼす加圧装置と、を備え、前記キャビティの体積変化によりノズルからインク滴を吐出させることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載のインクジェットプリンタヘッド。
6. 前記加圧装置は、圧電素子から構成されることを特徴とする請求の範囲第5項記載のインクジェットプリンタヘッド。
7. 前記加圧装置は、発熱素子により構成されることを特徴とする請求の範囲第5項記載のインクジェットプリンタヘッド。
- 25 8. 前記多環系チオール化合物が、下記一般式(I)又は(II)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項の何れかに

記載のインクジェットプリンタヘッド。



5

[式中、 C_f は CF_3 、 $(CF_2)_n$ 、 $CF_3(CF_2)_n(CH_2)_m$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_n$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_n(CH_2)_m$ 、 $(CF_3)_3C(CF_2)_n$ 又は $(CF_3)_3C(CF_2)_n(CH_2)_m$ を示し、 n は 0 以上の整数を示し、 m は 1 以上の整数を示し、 k は 3 以上の整数を示し、 p は 1 以上の整数を示し、 l は 1 ~ 4 の整数を示す。]

10 9. 前記一般式 (I) 又は (II)において、 C_f が CF_3 、 $(CF_2)_n$ 又は $CF_3(CF_2)_n(CH_2)_m$ であり、 n が 0 ~ 15 であり、 m が 1 ~ 20 であり、 k が 3 又は 4 であり、 p が 1 ~ 20 であり、 l が 1 ~ 4 である請求の範囲第 8 項記載のインクジェットプリンタヘッド。

15 10. 前記一般式 (I) 又は (II)において、 C_f が $(CF_3)_2CF(CF_2)_n$ 又は $(CF_3)_2CF(CF_2)_n(CH_2)_m$ であり、 n が 0 ~ 15 であり、 m が 1 ~ 20 であり、 k が 3 又は 4 であり、 p が 1 ~ 20 であり、 l が 1 ~ 4 である請求の範囲第 8 項記載のインクジェットプリンタヘッド。

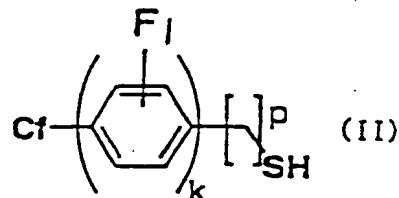
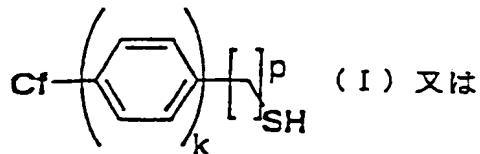
20 11. 前記一般式 (I) 又は (II)において、 C_f が $(CF_3)_3C(CF_2)_n$ 又は $(CF_3)_3C(CF_2)_n(CH_2)_m$ であり、 n が 0 ~ 15 であり、 m が 1 ~ 20 であり、 k が 3 又は 4 であり、 p が 1 ~ 20 であり、 l が 1 ~ 4 である請求の範囲第 8 項記載のインクジェットプリンタヘッド。

25 12. 請求の範囲第 1 項 ~ 第 11 項の何れかに記載のインクジェットプリンタヘッドを製造する方法であって、ノズル部材のノズル面上に金属層を形成する工程と、前記金属層を形成した基材を、多環系チオール化

合物を溶解した溶液に浸漬する工程と、を備えることを特徴とするインクジェットプリンタヘッドの製造方法。

13. 下記一般式 (I) 又は(II)で表される多環系チオール化合物。

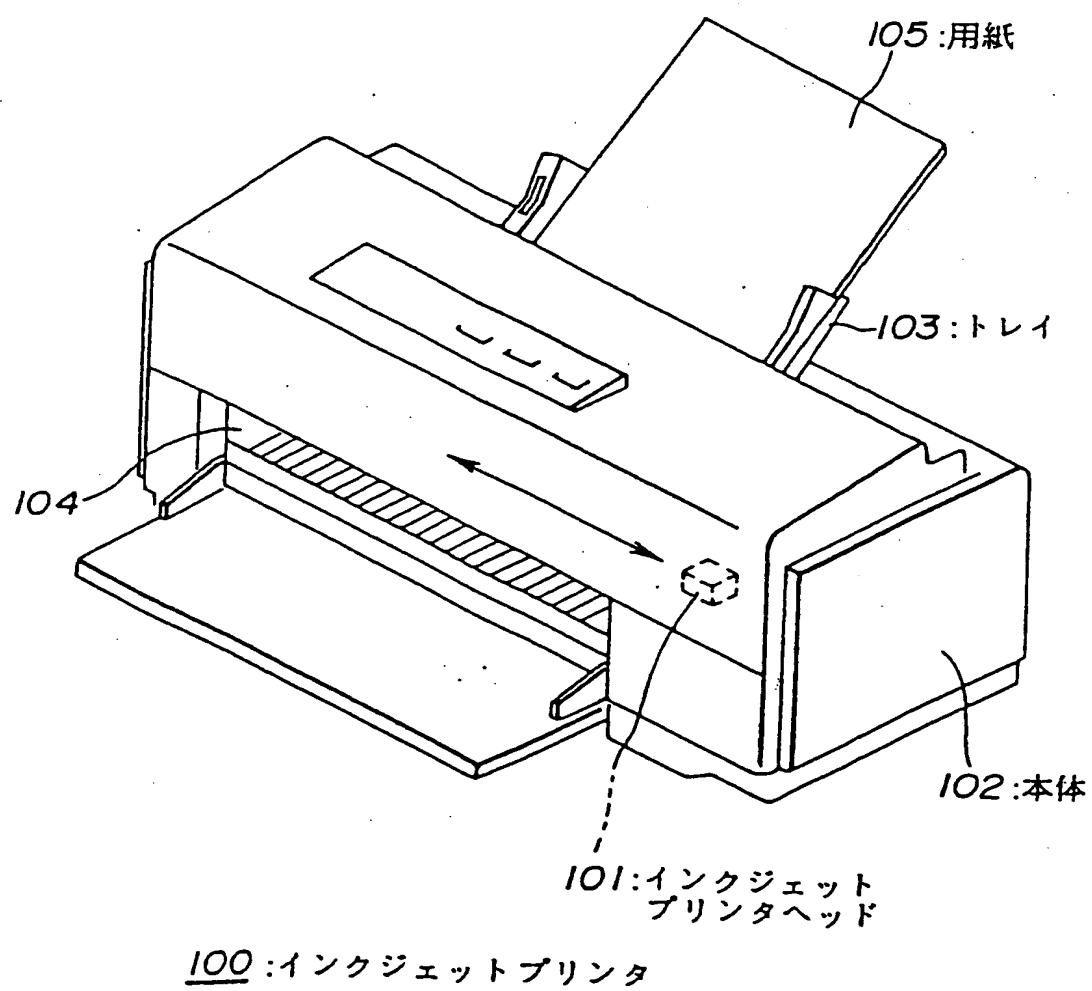
5



10 [式中、 C_f は CF_3 、 $(CF_2)_n$ 、 $CF_3(CF_2)_n$ 、 $(CH_2)_m$ 、
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_n$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_n(CH_2)_m$ 、
 $(CF_3)_3C(CF_2)_n$ 又は $(CF_3)_3C(CF_2)_n(CH_2)_m$ を
示し、 n は 0 以上の整数を示し、 m は 1 以上の整数を示し、 k は 3 以上
の整数を示し、 p は 1 以上の整数を示し、 l は 1 ~ 4 の整数を示す。]

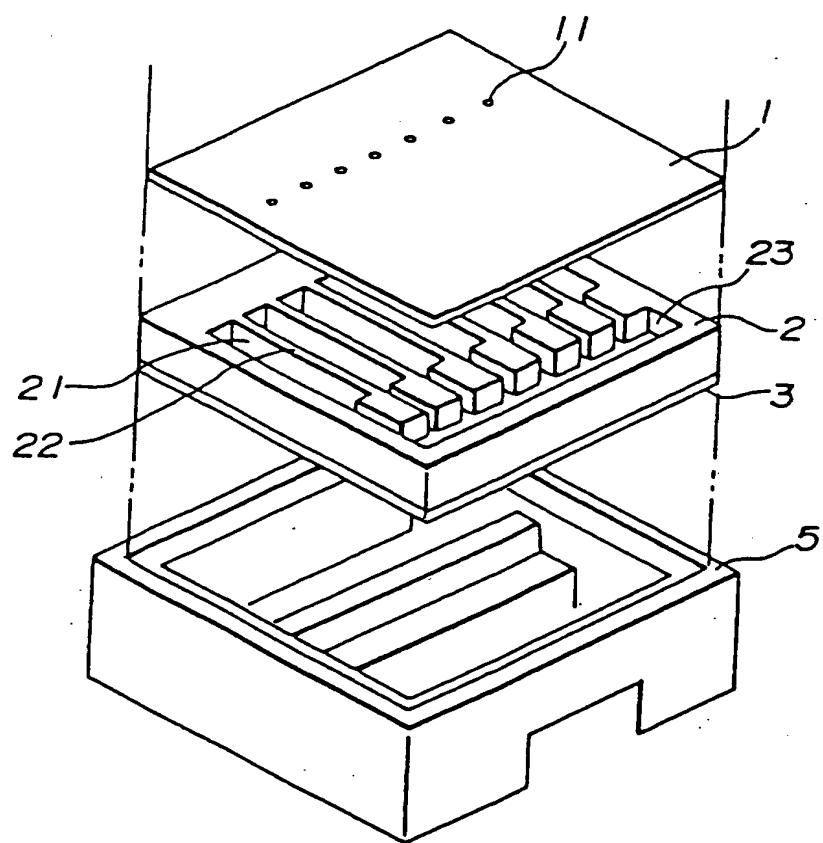
1/12

第 1 図



2/12

第 2 図



101 : インクジェットプリンタヘッド

3/12

第 3 図

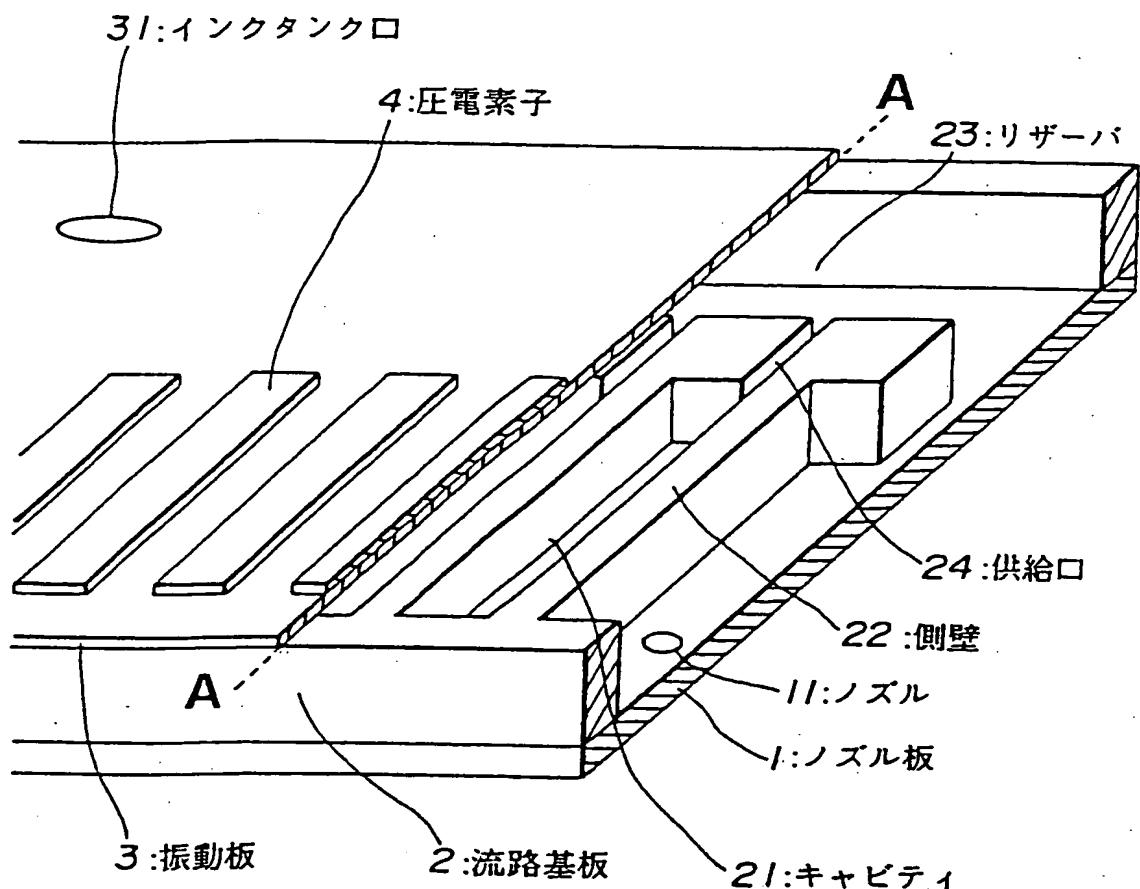
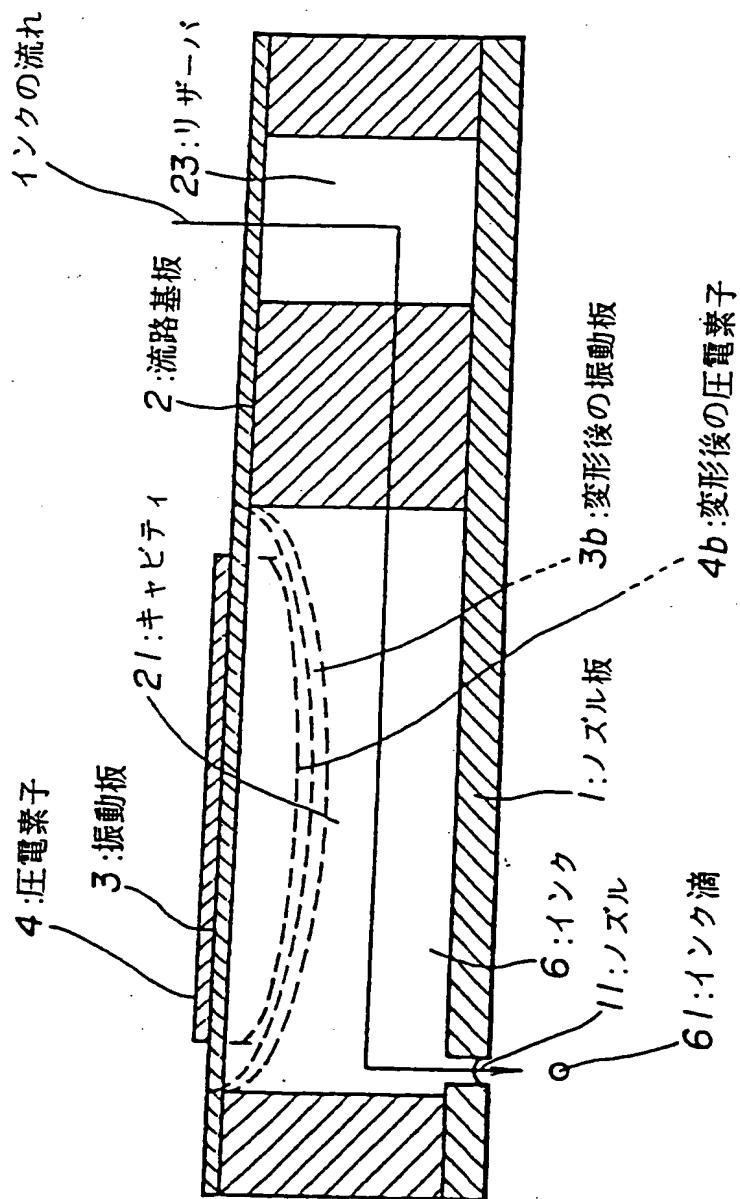
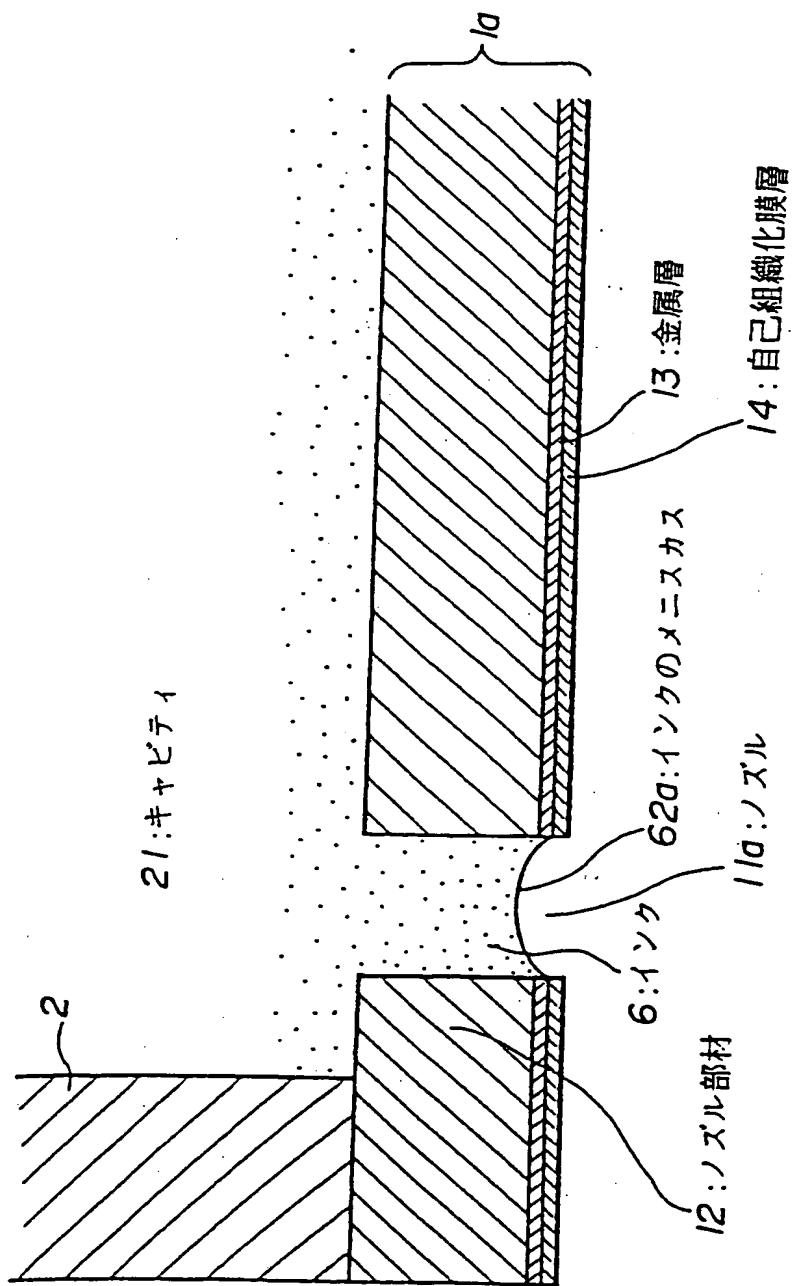


図 4

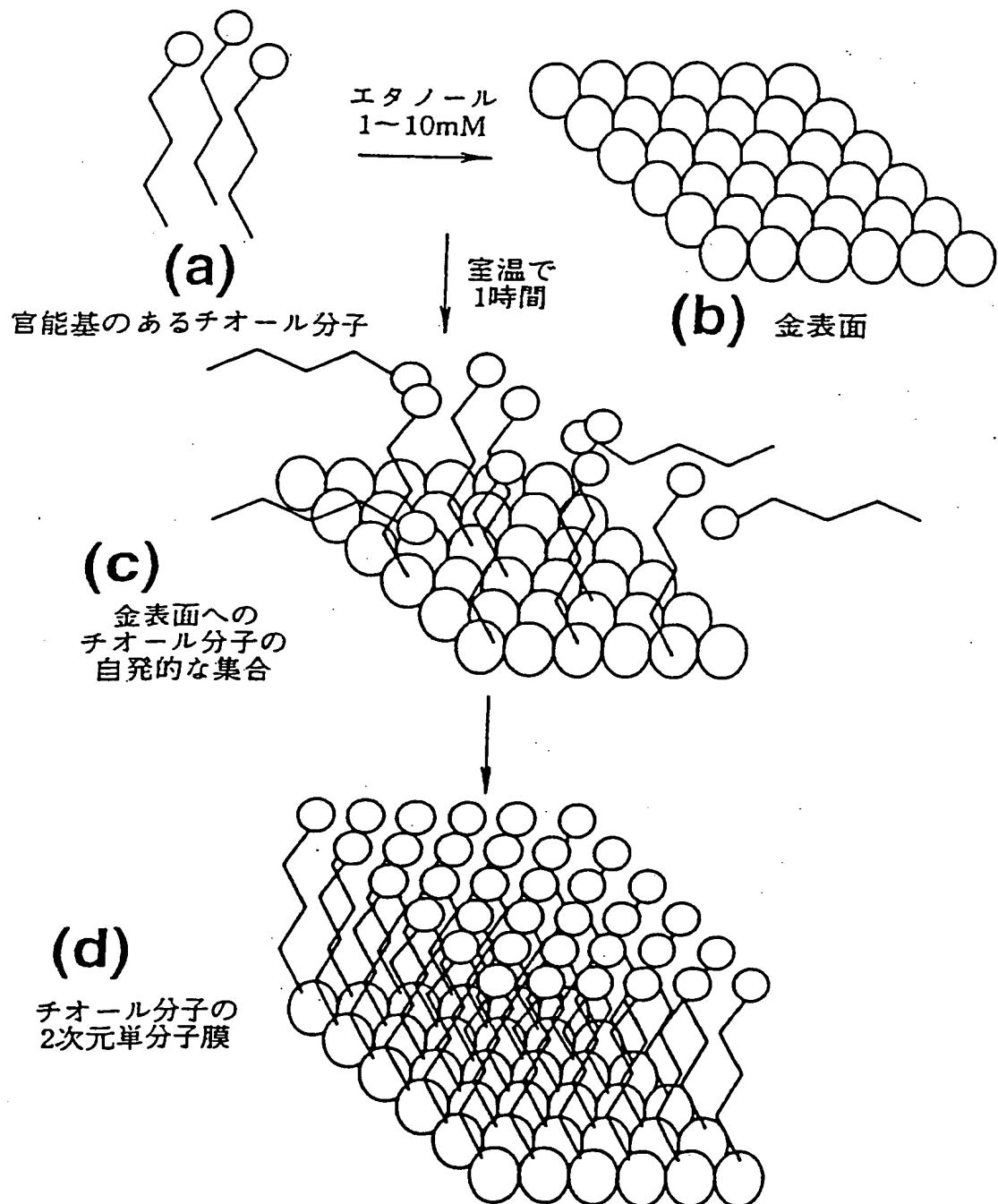


5/12

図 5

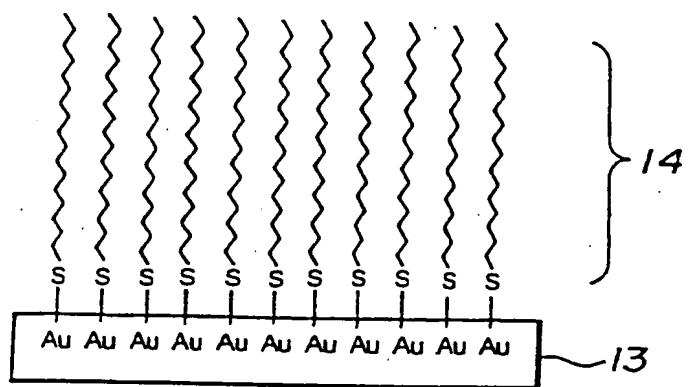


第 6 図

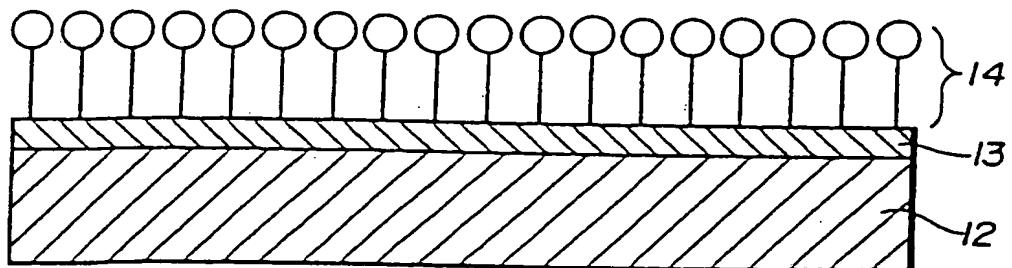


7/12

第 7 図

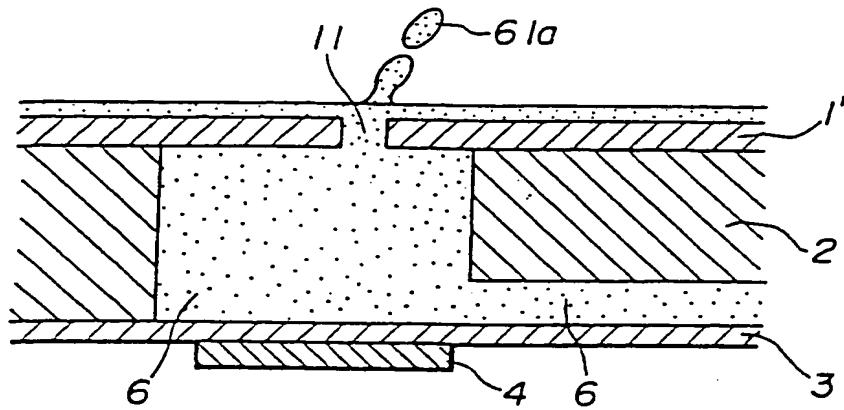


第 8 図

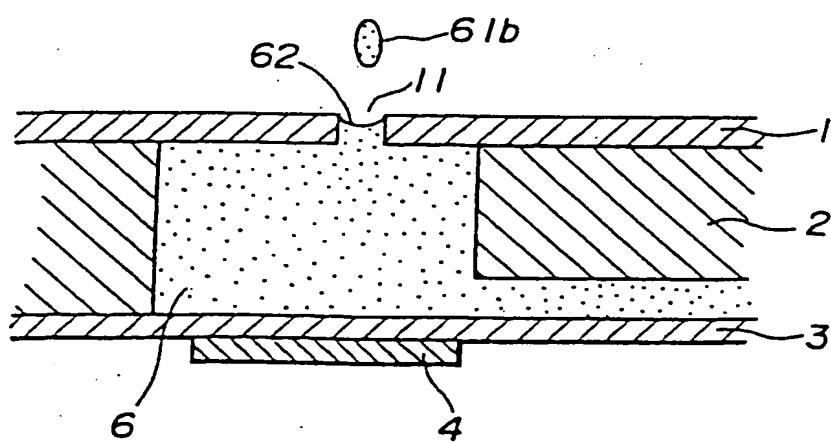


8/12

第 9 図

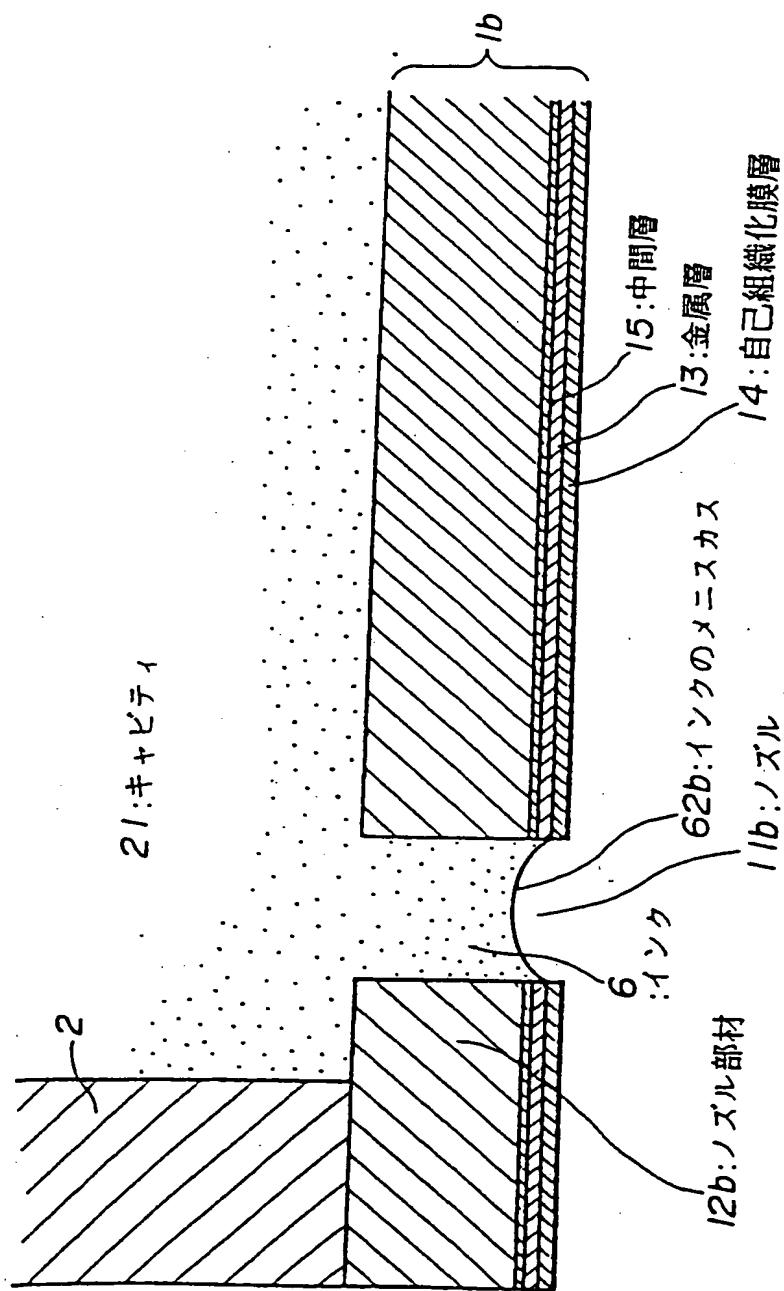


第 10 図



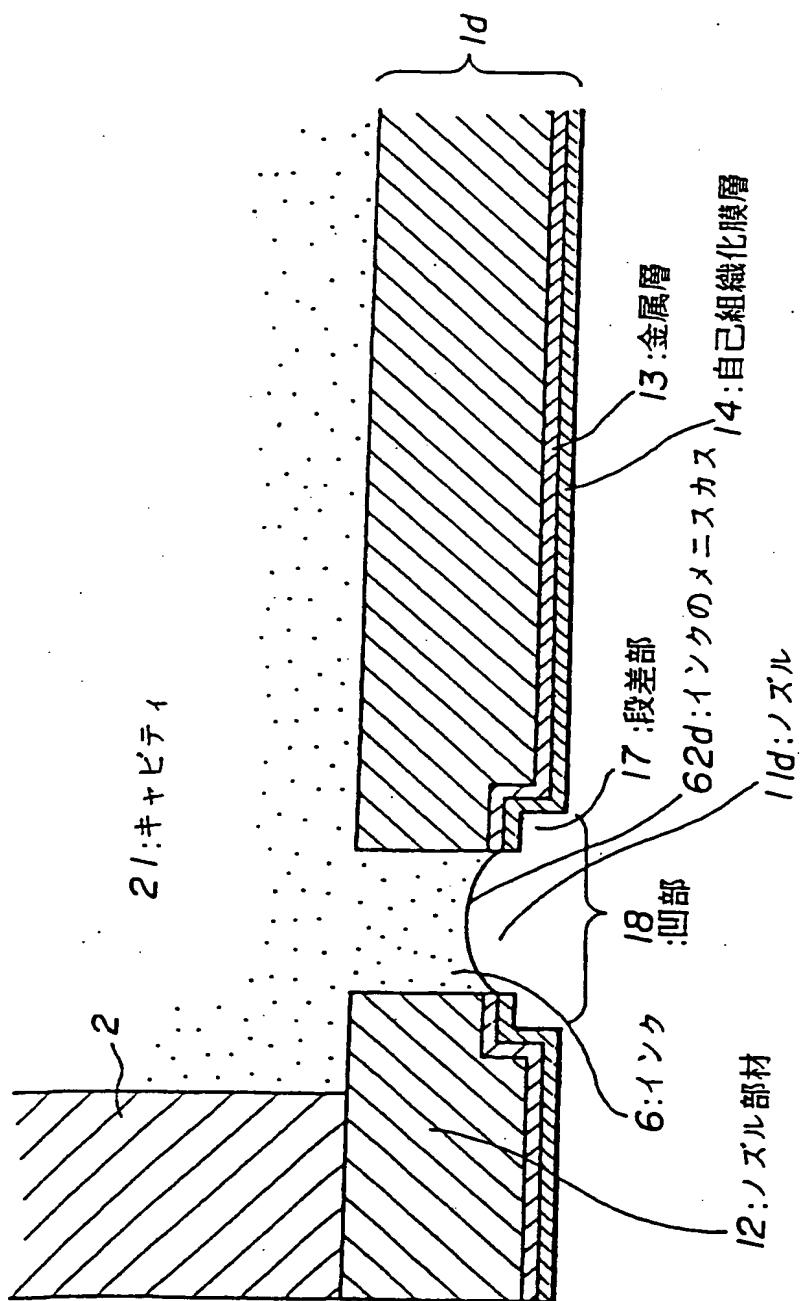
9/12

第 11 図



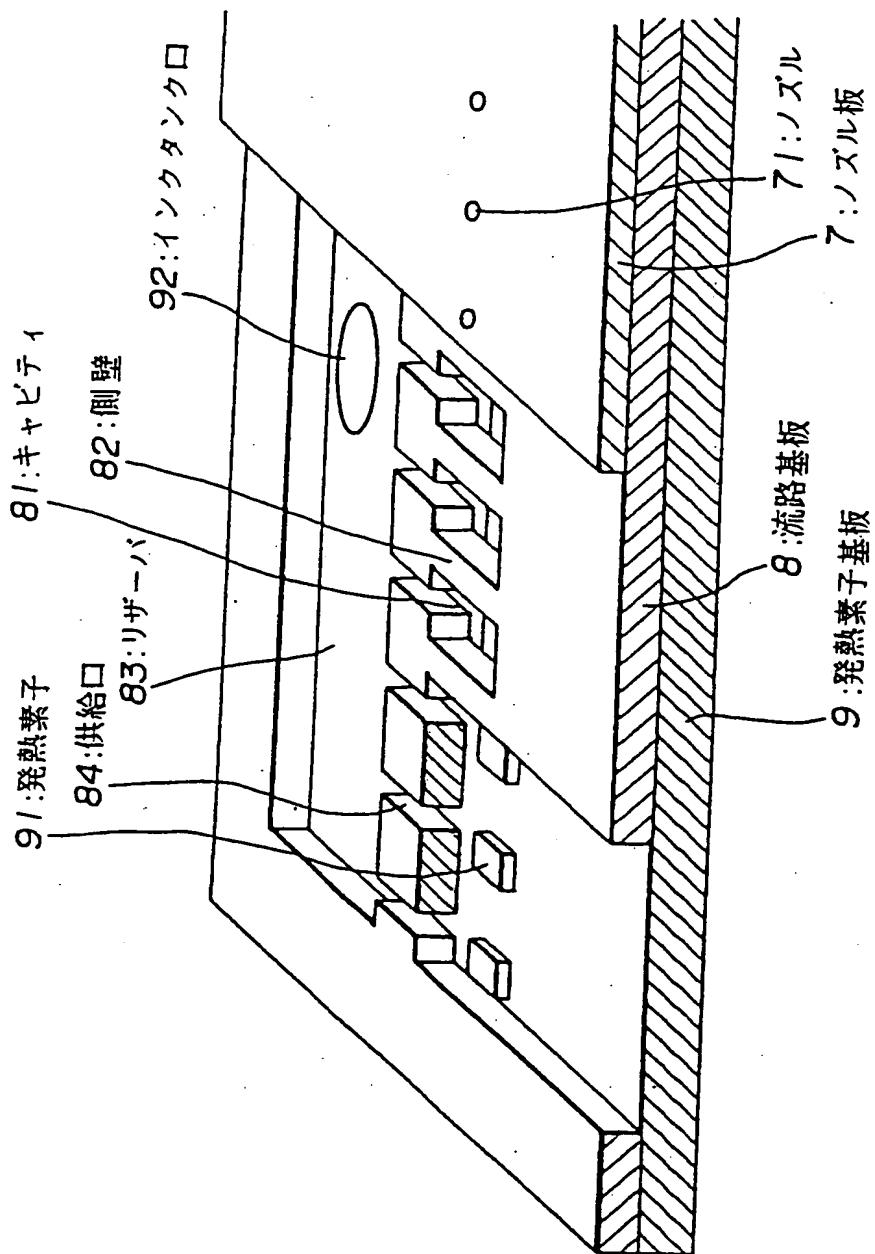
10/12

第 12 図



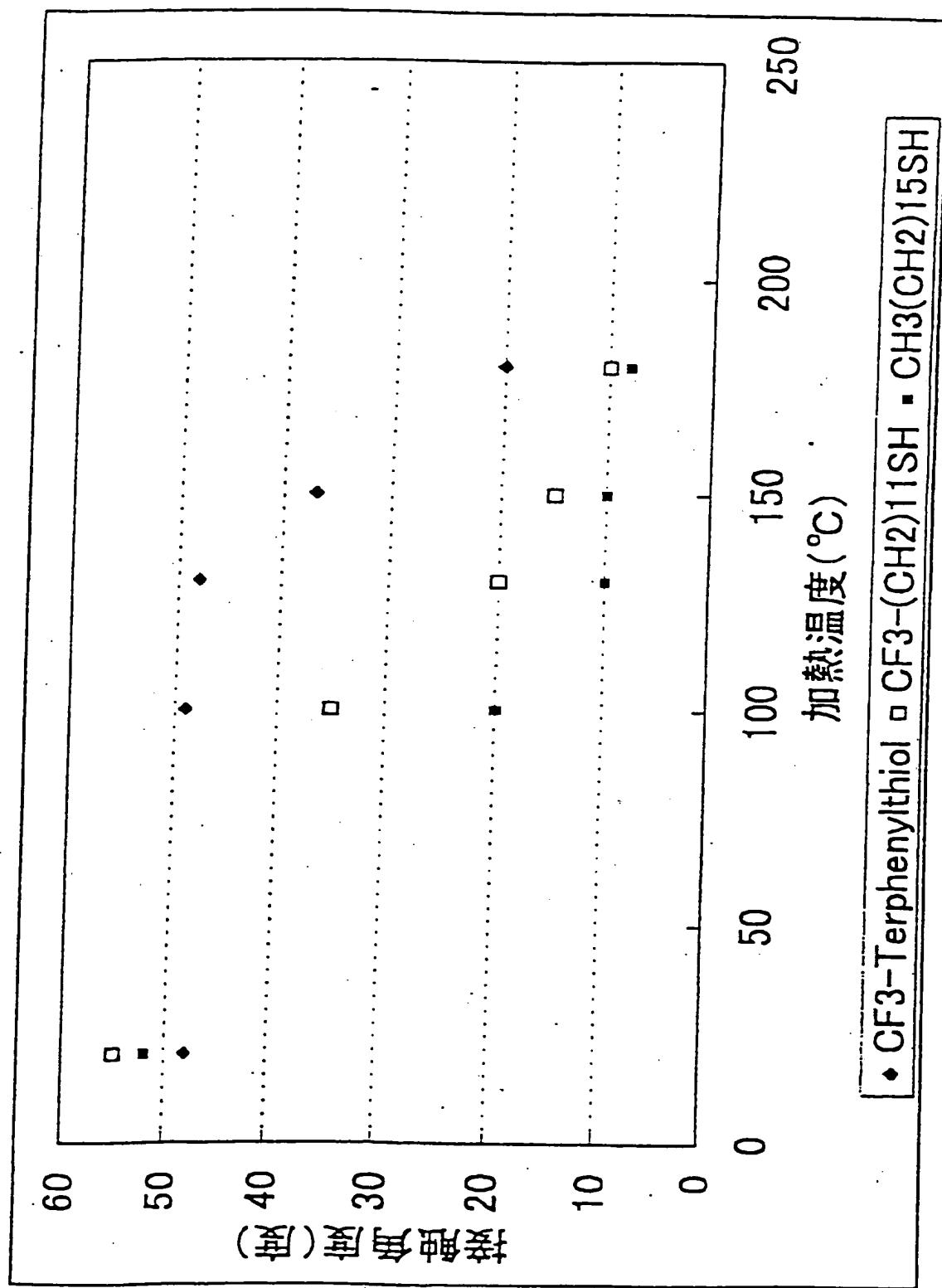
11/12

第 13 図



12/12

14 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07963

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 12 relate to an ink jet printer head and a production method thereof, while claim 13 relates to a polycyclic thiol compound expressed by a specific formula. And, these two groups of inventions are not considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' B41J 2/16, B41J 2/045, B41J 2/055, C07C 321/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' B41J 2/16, B41J 2/045-2/055, C07C 321/10,
C09K 3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-188879, A (株式会社リコー) 13. 7月. 1999 (13. 07. 99) 全文, 第1-10図 (ファミリーなし)	1-12
A	JP, 7-314694, A (セイコーエプソン株式会社) 5. 12月. 1995 (05. 12. 95) 段落番号【0029】，第4図 (ファミリーなし)	3-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02. 02. 01

国際調査報告の発送日

13.02.01

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
 中村 圭伸



2P 9020

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 6-198894, A (富士ゼロックス株式会社) 19. 7月. 1994 (19. 07. 94) 段落番号【0014】，第1図 (ファミリーなし)	1 2
A	WO, 95/25086, A1 (EISAI CO., LTD.) 21. 9月. 1995 (21. 09. 95) 第157頁, 第9-24行 & US, 5840918, A & EP, 750609, A & JP, 10-500666, A	1-13

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-12は、インクジェットプリンタヘッド及びその製造方法に関するものであり、請求の範囲13は、特定の式で表される多環系チオール化合物に関するものである。そして、これら二つの発明群が单一の一般的発明概念を形成するように関連している一群の発明であるとは認められない。

- 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
- 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
- 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。